

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-045479

(43)Date of publication of application : 14.02.1997

(51)Int.Cl.

H05B 33/20

(21)Application number : 08-194695

(71)Applicant : HEWLETT PACKARD CO <HP>

(22)Date of filing : 24.07.1996

(72)Inventor : HOMER ANTONIADIS
DANIEL B LLOYTMAN
JEFFREY N MILLER

(30)Priority

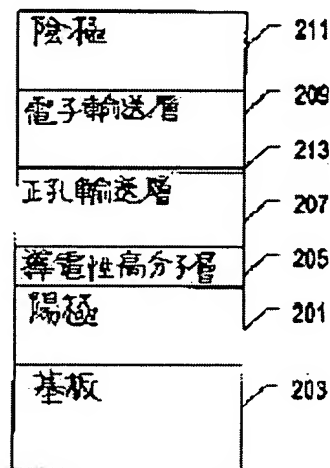
Priority number : 95 508020 Priority date : 27.07.1995 Priority country : US

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE AND PRODUCING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a reliable and durable organic electroluminescence device by providing a conductive polymer layer between the positive electrode and the hole transport layer when the positive electrode, hole transport layer, an electron transport layer, and a negative electrode are successively laminated on an substrate in the order.

SOLUTION: A positive electrode 201 is formed on a substrate 203, on the positive electrode 201 a conductive polymer layer 205 is formed by means of a spin-coater to form a conductive polymer layer 205. On this conductive polymer layer 205, a hole transport layer 207 is deposited, and on the hole transport layer 207 an electron transport layer 209 is deposited, and on the electron transport layer 209 a negative electrode 211 is formed to produce an organic electroluminescence device. By applying electric power between the positive electrode 201 and the negative electrode 211 to bias the positive electrode 201 so as to be positive with



respect to the negative electrode 211, the boundary area 213 between the hole transport layer 207 and the electron transport layer 209 emits visible light, which is propagated outside the device through the hole transport layer 207, the conductive polymer layer 205, the positive electrode 201, and the substrate 203.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-45479

(43) 公開日 平成9年(1997)2月14日

(51) Int.Cl.⁵

H05B 33/20

識別記号

庁内整理番号

F I

H05B 33/20

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-194695

(22) 出願日 平成8年(1996)7月24日

(31) 優先権主張番号 508, 020

(32) 優先日 1995年7月27日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590000400

ヒューレット・パカード・カンパニー
アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアル
ト ハノーバー・ストリート 3000

(72) 発明者 ホーマー・アントニアディス

アメリカ合衆国カリフォルニア州マウンテ
ン・ビュー、ラッセン・アヴェニュー
284

(72) 発明者 ダニエル・ビー・ロイトマン

アメリカ合衆国カリフォルニア州メンロ
ー・パーク、カレッジ・アヴェニュー
700

(74) 代理人 弁理士 上野 英夫

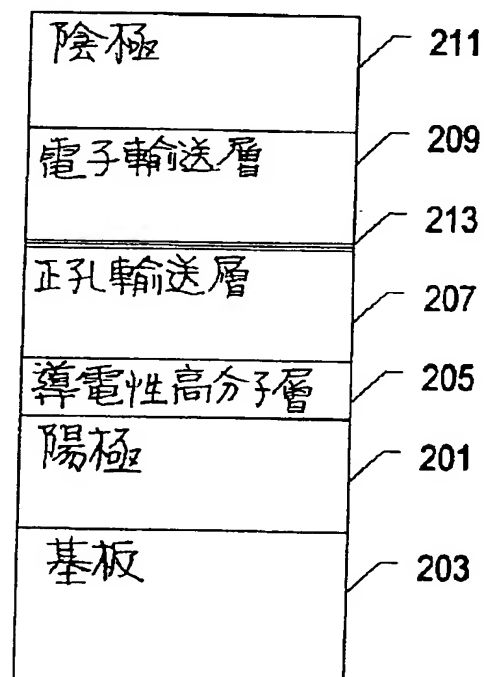
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス装置及び有機エレクトロルミネセンス装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高信頼で、定価格な有機エレクトロルミネセンス装置を提供する。

【解決手段】 基板上に陽極と正孔輸送層と電子輸送層と陰極とを順次積層する構成で、陽極と正孔輸送層との間に導電性高分子層を設けた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上の陽極と、陽極に隣接する正孔輸送層と、正孔輸送層に隣接する電子輸送層と、さらに電子輸送層に隣接する陰極とを備え、陽極と正孔輸送層との間に導電性高分子層を設けたことを特徴とする有機エレクトロルミネセンス装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本願発明は、全般的に、エレクトロルミネセンス装置に関し、より詳細には、有機活性層に隣接している陽極構造を有する有機エレクトロルミネセンス装置に関する。

【0002】

【発明の背景】各種電子製品に使用できる多用途型可視式ディスプレイの必要性はますます高まっている。発光ダイオード("LED")及び液晶ディスプレイ("LCD")は、多くの有用な応用分野が知られているが、全ての場合においてそれで十分とは言えない。比較的最近出現したもので且つかなりの将来的見込みがある可視式(ビジュアル)ディスプレイとしては、有機エレクトロルミネセンス装置(organic electroluminescent device)がある。エレクトロルミネセンス装置は、基本的には、一対の電極間に置かれたエレクトロルミネセンス物質から成る。電極間に電位が印加されると、エレクトロルミネセンス物質は可視光を放出する。典型的には、電極の1つは透明であり、それを通して光を出すことができる。

【0003】図1は、当分野で知られている種類の典型的エレクトロルミネセンス装置を図解するものである。大きさが多分15mm平方のガラス基板101は、透明な陽極103で被覆される。約10mm平方の大きさの透明な正孔輸送層105がその陽極を覆い且つ電子輸送層107がその正孔輸送層を覆って2層間に境界領域(インタフェース)109を形成する。いくつかの装置では、正孔輸送層は、多少異なった組成を有する2つの部分層から成り、1つの部分層は陽極に隣接する下方領域113を形成し、他の部分層は電子輸送層に隣接する上方領域115をなす。陽極、正孔輸送層、電子輸送層及び陰極の厚みは、それぞれ、10～500ナノメートル(100～5000オングストローム)のオーダーである。

【0004】動作上は、電圧源117からの電力を陽極と陰極に印加して、陰極に関して正になるよう陽極にバイアスをかける。これによって、正の電荷("正孔")領域が正孔輸送層を通して陽極から電子輸送層の方向へ移動し且つ電子が陰極から電子輸送層を通して正孔輸送層の方へ移動することになる。その正孔と電子が2層間の境界領域115で結合して可視光を発するのである。その光は、矢印119で示すように正孔輸送層、陽極及び基板を通過して装置外へ伝播する。

【0005】ある種の有機材料は、正孔及び電子輸送層を作るのに特に適していることが見い出されている。そ

のような材料から作られたエレクトロルミネセンス装置は、有機エレクトロルミネセンス装置と呼ばれる。典型的有機電界装置の陽極は、酸化インジウムスズ("ITO")から作る。次いで、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン("TPD")の蒸着で正孔輸送層を形成する。次に、また蒸着によって、アルミニウムトリヒドロキシキノリン(Alq₃)から電子輸送層を形成する。最後に、マグネシウム(Mg)と銀(Ag)の熱蒸発によって陰極を形成する。多くの様々な化合物及び構造上の変種が有機エレクトロルミネセンス装置の種々の異なった層及び領域に用いられている。そのような装置及びそれらが作られている特定化合物の諸例は、米国特許第4,356,429号(Tang)1982年10月26日発行；米国特許第4,539,507号(VanSlyke等)1985年9月3日発行；米国特許第4,885,211号(Tang等)1989年12月5日発行；米国特許第5,047,687号(VanSlyke)1991年9月10日発行；米国特許第5,059,862号(VanSlyke等)1991年10月22日発行のような参考文献に見られ、その全てはここに参考として引用されている。また、Tang等、"Electroluminescence of Doped Organic Thin Films", Journal of Applied Physics no.65(9), May 1, 1989, page 3610-3616 も参照。

【0006】ポリ[2-メトキシ-5-(2'-エチル-ヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]("MEH-PPV")を素地としたフレキシブルLEDの陽極として導電性高分子を用いる方法が報告されている。この種のLEDは、MEH-PPVを陽極上にスピンコートで塗布してエレクトロルミネセンス層を形成することにより組み立てられる。ITO陽極の代わりに又はそれに追加して、前述のLEDにおいてポリアニリン("PANI")電導性薄膜を用いる方法は、Yang等、"Enhanced Performance of Polymer Light-Emitting Diodes Using High-Surface Area Polyaniline Network Electrodes", Journal of Applied Physics, January 15, 1995, page 694-698；Cao等、"Solution-Cast Films of Polyaniline: Optical-Quality Transparent Electrodes", Applied Physics Letters 60(22), June 1, 1992, pages 2711-2713；及びYang等、"Polyaniline as a Transparent Electrode for Polymer Light-Emitting Diodes: Lower Operating Voltage and Higher Efficiency", Applied Physics Letters 64(10), March 7, 1994, pages 1245-1247で開示されている。前述のLEDにPANIを用いることについての報告されている利点としては、機械的強度、低駆動電圧、高効率及びフレキシブル基板に対する適応性が挙げられる。

【0007】有機エレクトロルミネセンス装置に関して再三問題となることは、連続使用時の寿命が極めて短いことである。典型的に、該装置は、有効寿命が30時間未満であり、その後全輝度が消え去ってしまう。この問題を克服してより長い有効寿命を持つ有機エレクトロルミネセンス装置を実現しようとする試みが多くなされてき

た。例えば、正孔輸送層としてある種の芳香族アミンを用いることが、Adachi等によって、“Molecular Design of Hole Transport Materials for Obtaining High Durability in Organic Electroluminescent Diodes”, Applied Physics Letters no. 66(20), May 15, 1995, pages 2679-2681に提案されている。正孔輸送層を組み立てるために用いられてきた多くの芳香族第三アミンは、米国特許第4,885,211号(Tang等)縦欄14及び米国特許第5,059,862号(VanSlyke等)縦欄9のような参考文献に開示されている。Adachi等は、そのようなある種のアミンから作られた正孔輸送層を有する装置に関して数時間から他に関して500時間程までの範囲の有効寿命を報告している。Adachi等は、陽極と正孔輸送層間で最小エネルギー障壁をもたらすようなアミンから作られた正孔輸送層を有する装置は最長の寿命を示したことを示唆している。

【0008】正孔輸送層としてアミンを用いることにより有機エレクトロルミネセンス装置の寿命を伸ばす別の提案は、米国特許第5,374,489号(Imai等)1994年12月20日発行に説明されている。Imai等は、正孔輸送層として4,4',4"-トリ(N-フェノチアジニル)トリフェニルアミン(略名“TPTTA”)又は4,4',4"-トリ(N-フェノキサジニル)トリフェニルアミン(“TPOTA”)を使うことを提案している。正孔輸送層としてTPTTAを用いた場合(実施例1)半減期は385時間となり、TPOTAを用いた場合(実施例2)半減期370時間を得た。比較で、正孔輸送層としてTPDを使って、半減期はわずかに131時間となった。比較的良好な結果は、2つの異なったアミンを正孔輸送層の2つの領域の各々に1つずつ使うことにより得られた。実施例3では、発光層に隣接する正孔輸送層の上方領域にTPTTAを使い、陽極に隣接する下方領域には、4,4',4"-トリス[(N-e-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(“MTDATA”)のような星状構造を有する分子であるところの、“スターダスト”分子で特色付けられる第二アミンを使った。その結果、550時間の半減期を得た。実施例4は、上方領域にTPOTAを使ったこと以外は類似しており、530時間の半減期を得た。

【0009】米国特許第5,306,572号(Ohashi等)1994年4月26日発行では、有機エレクトロルミネセンス装置の様々な層間の境界領域が集中的に考慮された。1実施例では、陽極と正孔輸送層の間に、その層の1つをシラン結合剤で処理して陽極層のムラを減じ且つ層間の接着性を高めることにより“界面”層を創設することが提案された。シラン結合剤は、式 $X-Si(OR)_3$ で表される化合物であって、ここで、Rは加水分解型基であり、Xはアミノ、ビニル、エポキシ又はメルカプト基又はハロゲンのような有機物質と反応できる官能基である。種々のシラン結合剤で作られた装置は、シラン結合剤を省いた装置での10時間に比べ、5,000乃至8,000時間の間の有効寿命を持つことが要求された。シラン結合剤を使う前に陽極上に水素化微晶質シリコン膜を形成することで、15,000未満

の寿命が求められた。この作業の再現性は不確定であり、製造において該技術を実施するコストは要望されたより高くなることもある。

【0010】

【発明の目的】本発明は、経済的で、信頼性があり、耐久力のある、商業上実用的な有機エレクトロルミネセンス装置を提供することを目的としている。

【0011】

【発明の概要】本願発明は、その陽極構造に導電型のPANi膜を用いて大幅に寿命を改善した有機エレクトロルミネセンス装置を提供するものである。この装置は製造するのに経済的であり且つ動作上効率的である。

【0012】簡略に且つ一般的に言えば、本発明による有機エレクトロルミネセンス装置は、陽極と正孔輸送層との間にシヨウノウースルホン酸が混入されたポリアニリンのような導電性高分子の薄膜を包含する。代替実施例では、導電性高分子自体が陽極として作用する。

【0013】本発明による有機エレクトロルミネセンス装置を組み立てる方法には、基板上に陽極を形成することと、その陽極上に導電性高分子をスピンコートで塗布することと、その高分子層の上に正孔輸送層を蒸着することと、正孔輸送層の上に電子輸送層を蒸着することと、最後に、その電子輸送層の上に陰極を作ることから成る諸ステップが含まれる。代替実施例では、陽極を形成するステップを省略して、導電性高分子層を直接基板上にスピンコートで塗布する。

【0014】発明の方法の別の実施例では、(1)スピンコートでの塗布に先立ち導電性高分子をポリエステルのような材料と混合するステップと(2)スピンコートで塗布後、選択性溶媒(ポリエステルには溶媒であるが導電性高分子に対してはそうでない物質)により、陽極上の導電性高分子の微小孔性層を残しながら、そのポリエステルを除去するステップとから成る追加処理が含まれる。

【0015】本発明の他の様相並びに諸利点は、実施例の手法で発明の原理を図解している添付の諸図面と結びつけてなされた以下の詳細説明から明らかに成るであろう。

【0016】

【好ましい実施例の説明】本願発明は、陽極と正孔輸送層との間に導電性高分子の薄膜を有する有機エレクトロルミネセンス装置を提供するものである。それとは別の構造配置では、僅かに数時間の寿命又は他の欠点をもつ有機エレクトロルミネセンス装置になってしまう。本発明による有機エレクトロルミネセンス装置は、製造上簡単且つ経済的であり、しかも1000時間以上のオーダーの有効寿命を有する。

【0017】ここで図2を参照して説明すれば、本発明による有機エレクトロルミネセンス装置は、基板203上の陽極201、陽極に隣接する導電性高分子層205、導電性

高分子層に隣接する正孔輸送層207、正孔輸送層に隣接する電子輸送層209及び電子輸送層に隣接する陰極211を包含する。電力を印加し、陰極に関して正になるよう陽極にバイアスをかけると、正孔と電子の輸送層間の境界領域213で光が発せられる。

【0018】好ましい実施例では、導電性高分子層は、シヨウノウスルホン酸が混入されたポリアニリン("PANI")から成る。この化合物は、カリフォルニア州サンタバーバラのUNIA社によって供給されている。その製造法は、Cao等により、"Counter-Ion Induced Processibility of Conducting Polyaniline and of Conducting Polyblends of Polyaniline in Bulk Polymers", Synthetic Metals No. 48 (1992), pages 91-97で記述されている。

【0019】PANIは、メタクレゾール溶液のような溶液から陽極上にスピニングで塗布され、陽極を覆う平滑な高分子膜となる。又は、PANIは、スピニングでの塗布に先立ち先ずポリエステルのような材料と混合してよく、この場合、ポリエステルは、その混合物をスピニングで塗布した後で選択性溶媒で洗浄して取り除く；これがPANIの微小孔性被覆となる。

【0020】PANIは、シヨウノウスルホン酸によるのとは別のいくつかの方法で導入してよい。例えば、PANIを FeCl_3 のような酸化剤との反応で化学的に酸化してよい。又は電気化学的な電荷移動反応を用いてもよい。又はPANIをプロトン酸に、例えば2~3未満のpHを有する水性環境に、さらすことにより酸塩基反応でプロトン化してよい。又はPANIをルイス酸反応(Lewis acid chemistry)で酸化してもよい。

【0021】別の実施例では、導電性高分子層は、 π -共役酸化層から成る。 π -共役酸化層は、好ましくは、電子求引性化合物が導入されたポリ[2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]("MEH-PPV")を包含する。電子求引性化合物は、好ましくは、 FeCl_3 、 SbCl_5 及び AsF_5 から成る群から選択される。

【0022】さらに別の実施例では、導電性高分子層は、電子求引性化合物が導入されている高分子結合剤で分散したN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン("TPD")のような正孔輸送化合物から成る。電子求引性化合物は、好ましくは、 FeCl_3 、 SbCl_5 及び AsF_5 から成る群から選択される。高分子結合剤は、好ましくは、ポリカーボネート及びポリスチレンから成る群から選択される。

【0023】図3は、図2に図解された実施例といくつかの点で類似している実施例を説明するものである。便宜上、図2の各要素と類似している図3の各要素を同一の参照番号で指定し、さらに説明することはしない。図3に図解された実施例には、導電性高分子層205と正孔輸送層207との間に有機材料から成る付加層215が含まれる。

【0024】1実施例では、付加層215は、ポリスチレン

のような高分子結合剤で分散したTPDのような正孔輸送化合物から成る。別の実施例では、付加層215は、銅フタロシアニンから成る。

【0025】図4は、図2に図解された実施例といくつかの点で類似している別の実施例を説明するものである。便宜上、図2の各要素と類似している図4の各要素を同一の参照番号で指定し、さらに説明することはしない。これら2つの図を比較すれば、図4に示された実施例は、陽極層が図4の実施例から省かれているという点で図2の図解のそれとは異なる、ということが分かるであろう。この実施例では、導電性高分子層205は、基板上に直接形成され且つ陽極として作用する。

【0026】本発明の原理による有機エレクトロルミネセンス装置の組立方法には、基板上に導電性高分子層をスピニングで塗布することと；その導電性高分子層の上に正孔輸送層を蒸着することと；正孔輸送層の上に電子輸送層を蒸着することと；さらに、その電子輸送層の上に導電性陰極を熱蒸着することから成る諸ステップが含まれる。組立られる装置が図2及び3に示された実施例の何れかと類似している場合は、導電性高分子層をスピニングで塗布する以前にその基板をITOのような導電性陽極材料で被覆しておく。

【0027】組立られる装置が付加層215を包含し且つその層が高分子結合剤で分散した正孔輸送化合物から成る場合は、本発明の方法には、この材料を正孔輸送層の蒸着処理に先立ち導電性高分子層上にスピニング(スピニングで成膜)するステップも含まれる。同様に、付加層が銅フタロシアニンからなる時は、本発明の方法には、その物質を正孔輸送層の蒸着処理に先立ち導電性高分子層上に蒸着するステップが含まれる。

【0028】本発明の別の実施例では、スピニングでの塗布に先立ち導電性高分子層をポリエステルのような物質と混合するステップが含まれる。混合物をスピニングで塗布後、選択性溶媒(ポリエステルには溶媒であるが導電性高分子に対してはそうでない物質)を用いて、導電性高分子の微小孔性層を残しながら、そのポリエステルを除去してよい。又は、溶媒を使って微小孔性層を結果する代わりに、ポリスチレンで分散したTPDのような物質(TPD:PS)をキシレンのような溶液から高分子/ポリエステル膜上にスピニングで塗布してよい；TPD:PSはその膜のポリエステルを置換する。

【0029】図5は、本発明の原理を具体化する典型的有機エレクトロルミネセンス装置の性能を図示するものである。図5で性能が示される装置は、下記の実施例3で説明される。時間の関数としての輝度は、カーブAで示すように、 340 cd/m^2 の初期ピークから約 150 cd/m^2 まで最初の100乃至150時間内で急速に減少したが、その後、次の150時間中は徐々にしか減少しなかった。カーブBは、陽極-陰極電圧が最初の動作時間中に6.4ボルトの初期電圧から9ボルト以上まで上昇し、その後、次の150

0時間中はほぼ一定に維持されたことを示している。

【0030】下記の実施例は、本発明の原理とその利点とをさらに説明且つ例証するものである。

【0031】（実施例1）

従来技術による装置（図1）

85Ω/□のシート抵抗と450Å（45nm）の厚さをもつITO被覆ガラスの透明基板（米国Donnelley Applied Films社から入手可能）を先ず水を素地とした洗剤で、続いてアセトンとイソプロピルアルコールのリンズで洗浄した。次いで、真空蒸着により厚さ600ÅのTPD正孔輸送層を陽極上に5Å/秒の速度で堆積した。TPDは、タングステンフィラメントで加熱されるアルミナるつぼを備えたRADAK II型真空蒸着装置により蒸発させた。次いで、やはり厚さ600ÅのAlq₃の電子輸送層を5Å/秒の速度でTPDの頂上面上に堆積した。Alq₃もRADAK II型真空蒸着装置により蒸発させた。最後に、1000Åのマグネシウムと1000Åの銀保護層とから成る陰極をAlq₃層の頂上面上に堆積した。両金属ともRADAK II型真空蒸着装置により10Å/秒の速度で蒸発させた。

【0032】得られた有機エレクトロルミネセンス装置を窒素(N₂)を多く含んだドライボックスで10 mA/cm²の一定の直流の下で動作させた時、その初期出力輝度は300 cd/m²であり、陽極-陰極間の電圧は7ボルトであった。該装置は信頼性が極めて低かった—2時間未満の連続作動で、異常な故障が生じ、装置は光の放出を停止した。

【0033】（実施例2）

本発明による装置（図2）

TPDの真空蒸着に先立ちITO/ガラス基板上に導電性高分子層をスピンコートで成膜した以外は、実施例1を繰り返した。導電性高分子層は、メタクレゾール溶液からITO上にスピンコートで成膜したシヨウノウースルホン酸(CSA)混入の750Åのポリアニリン(PANI)であった。

【0034】得られた有機エレクトロルミネセンス装置を10 mA/cm²の一定直流の下で動作させた時、その初期出力輝度は、陽極-陰極間電圧6.5ボルトで520 cd/m²であった。これは、エレクトロルミネセンス装置の外部効率に関する改善を示すものである。また、PANI:CSA層は正孔注入を支援することも示している。

【0035】（実施例3）

本発明による装置（図2及び図5）

実施例2を繰り返した。該装置をN₂を多く含んだドライボックスで10 mA/cm²の一定の直流の下で約1500時間動作させた。全て図5に示すように、その輝度は340cd/m²から75 cd/m²まで減衰し、陽極-陰極間の電圧は6.4ボルトから10.8ボルトまで増加した。異常事態も暗点の形成も観測されなかった。このことは、PANIの薄層は、実質的に、有機エレクトロルミネセンス装置の寿命を伸ばすことを示している。

【0036】（実施例4）

導電性高分子層の種々の厚さ（図2）

それぞれ、950Å、1300Å、及び2000ÅのPANI:CSAの層厚を有するさらに3種の装置について実施例2を繰り返した。得られた装置を10 mA/cm²の一定の直流の下で動作させた時、それらの初期出力輝度は、全て6.5ボルトの陽極-陰極間電圧において、それぞれ、300 cd/m²、260 cd/m²、235 cd/m²であった。このことは、装置の外部効率とPANI:CSAの厚さとの間の逆関係を示している。また、PANI:CSAの層厚は正孔の注入に影響せず、従ってPANI:CSAの導電特性が立証された。

【0037】（実施例5）

化合物を導入したTPDの高分子層（図2）

ポリスチレン(PS)で分散し且つ電子求引化合物FeCl₃を導入したTPDの導電性高分子層がTPD堆積に先立ちITO/ガラス上にスピンコートで成膜されたこと以外は、実施例2を繰り返した。得られた装置を10 mA/cm²の一定の直流の下で動作させた時、それらの初期出力輝度は、6.5ボルトの陽極-陰極間電圧において400 cd/m²であった。このことは、該装置の外部効率の改善を示している。また、電子求引化合物が導入されたTPD:PSの導電性層は正孔注入を助長することも示している。該装置をN₂を多く含んだドライボックスで40 mA/cm²の一定の直流の下で約20時間動作させた時、その輝度は初期値1700 cd/m²から経過出力輝度300 cd/m²まで減衰し、陽極-陰極間の電圧は8ボルトから16ボルトまで増加した。

【0038】（実施例6）

高分子ブレンド（図2）

導電性高分子層がPANI:CSAの高分子ブレンドとメタクレゾール溶液からITO/ガラス上にスピンコートで成膜されたポリエステル(PE)とから構成されたこと以外は、実施例2を繰り返した。PE相をキシレンで洗い流し、よって、微小孔性のPANI:CSA膜を得た。得られた装置を10 mA/cm²の一定の直流の下で動作させた時、それらの初期出力輝度は、7ボルトの陽極-陰極間電圧において、330 cd/m²であった。高い駆動安定度が観測され、このことは、PANI:CSAとPEとのブレンドは、PEが中立的役割を演じてよい所で用い得ることを示すものである。

【0039】（実施例7）

TPDの付加層（図3）

導電性高分子層がPANI:CSAの高分子ブレンドとメタクレゾール溶液からITO/ガラス上にスピンコートで成膜されたポリエステル(PE)とから構成されたことと、その後でポリスチレン(TPD:PS)で分散したTPDの薄層をTPD層の堆積に先立ちPANI:CSA/PEのブレンド上にキシレンからスピンコートで成膜したこと以外は、実施例2を繰り返した。TPD:PSの混合物を高分子ブレンドのPEと置き換えた。この装置の観測挙動は、実施例5で記述した装置の挙動と極めて類似していた。

【0040】（実施例8）

銅フタロシアニンの付加層（図3）

銅フタロシアニンの230Åの層をTPDの蒸着前にPANI:CSA層の上に堆積したことで、TPD層が僅かに300Å厚であったこと以外は、実施例2を繰り返した。得られた装置をN₂を多く含んだドライボックスで40 mA/cm²の一定の直流の下で約500時間動作させた時、その輝度は初期値1200 cd/m²から150 cd/m²まで減衰し、陽極-陰極間の電圧は6.7ボルトから9.3ボルトまで増加した。

【0041】(実施例9)

陽極としての導電性高分子層 (図4)

TPDの堆積に先立ち、導電性高分子層をガラス表面上に直接スピンコートで成膜したこと以外は、実施例2を繰り返した。得られた装置を10 mA/cm²の一定の直流の下で動作させた時、それらの初期出力輝度は、6.9ボルトの陽極-陰極間電圧において、300 cd/m²であった。該装置は高い駆動安定度を有することが観測され、このことは、PANI:CSAは、ITOに代わる陽極層として有効に作用することを立証している。

【0042】

【発明の効果】前記から、本発明による有機エレクトロルミネセンス装置は、容易且つ経済的に製造され、且つ優に1000時間を超える有効寿命を実現することが理解されるであろう。本発明の特定の実施例が記述・説明されてきたが、本発明はそうのように記述・説明された構成要素類の特定の形式又は配置に限定されるものではない。本発明は、請求の範囲によってのみ限定されるものであるが、以下に実施態様の数例を挙げる。

【0043】(実施態様1)：基板上の陽極と、陽極に隣接する正孔輸送層と、正孔輸送層に隣接する電子輸送層と、さらに電子輸送層に隣接する陰極とを備え、陽極と正孔輸送層との間に導電性高分子層を設けたことを特徴とする有機エレクトロルミネセンス装置。

(実施態様2)：該導電性高分子層がポリアニリンから成る実施態様1記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

【0044】(実施態様3)：該ポリアニリンが微小孔性膜を含む実施態様2記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

(実施態様4)：さらに、該導電性高分子層と該正孔輸送層との間に高分子結合剤で分散した正孔輸送化合物の層を含む実施態様2記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

(実施態様5)：該正孔輸送化合物が芳香族第3アミンから成る実施態様4記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

【0045】(実施態様6)：該正孔輸送化合物がポリスチレンで分散したN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン("TPD")から成る実施態様5記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

(実施態様7)：該ポリアニリンがシヨウノウスルホ

ン酸を導入したポリアニリンから成る実施態様2記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

(実施態様8)：該ポリアニリンがルイス酸反応で酸化したポリアニリンから成る実施態様2記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

(実施態様9)：該ポリアニリンが酸-塩基反応でプロトン化したポリアニリンから成る実施態様2記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

【0046】(実施態様10)：該導電性高分子層がπ-共役酸化高分子から成る実施態様1記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

(実施態様11)：前記π-共役酸化高分子が電子求引性化合物を導入したポリ[2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]("MEH-PPV")から成る実施態様10記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

(実施態様12)：前記電子求引性化合物が、FeCl₃、SbCl₅及びAsF₅から成る群から選択される実施態様11記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

(実施態様13)：該導電性高分子層が電子求引性化合物を導入した高分子結合剤と該高分子結合剤で分散した正孔輸送化合物とを含む実施態様1記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

【0047】(実施態様14)：該正孔輸送化合物が芳香族第3アミンから成る実施態様13記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

(実施態様15)：該正孔輸送化合物がN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン("TPD")から成る実施態様13記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

(実施態様16)：前記高分子結合剤がポリカーボネートとポリスチレンとから成る群から選択される実施態様13記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

【0048】(実施態様17)：前記電子求引性化合物が、FeCl₃、SbCl₅及びAsF₅から成る群から選択される実施態様13記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

(実施態様18)：さらに、該導電性高分子層と該正孔輸送層との間に銅フタロシアニンの層を含む実施態様1記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

(実施態様19)：ガラス基板と；該ガラス基板上に形成されて陽極を定義する導電性高分子層と；陽極上の有機正孔輸送層と；正孔輸送層上の有機電子輸送層と；さらに電子輸送層上の陰極とを含んで成る有機エレクトロルミネセンス装置。

【0049】(実施態様20)：該導電性高分子層がシヨウノウスルホン酸を導入したポリアニリンから成る実施態様19記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

(実施態様21)：該導電性高分子層がπ-共役酸化高分子から成る実施態様19記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

(実施態様22)：該導電性高分子層が電子求引性化合物を導入した高分子結合剤と；該高分子結合剤で分散した正孔輸送化合物とを包含する実施態様19記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

【0050】(実施態様23)：

(a)基板上に導電性高分子層をスピンコートで成膜する工程と；

(b)該導電性高分子層の上に正孔輸送層を蒸着する工程と；

(c)該正孔輸送層の上に電子輸送層を蒸着する工程と；

さらに
(d)電子輸送層の上に導電性陰極層を熱蒸発させる工程とから成ることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス装置の製造方法。

(実施態様24)：該基板がガラスから成る実施態様23記載の有機エレクトロルミネセンス装置の製造方法。

(実施態様25)：該基板が酸化インジウムスズを被覆したガラスから成る実施態様23記載の有機エレクトロルミネセンス装置の製造方法。

【0051】(実施態様26)：ステップ(a)と(b)との間に、さらに、高分子結合剤で分散した正孔輸送化合物の層を導電性高分子層の上にスピンコートで成膜するステップを包含する実施態様23記載の有機エレクトロルミネセンス装置の製造方法。

(実施態様27)：ステップ(a)と(b)との間に、さらに、銅フタロシアニンの層を導電性高分子層の上に堆積するステップを含む実施態様23記載の有機エレクトロルミネセンス装置の製造方法。

(実施態様28)：ステップ(a)が、

* (i) 導電性高分子をポリエステルと混合するステップと；

(ii) 導電性高分子とポリエステルとの混合物を該基板上にコータで成膜するステップと；さらに、

(iii)選択性溶媒で洗浄して、該基板上に微小孔性高分子コーティングを残しながら、該ポリエステルを取り除くステップとから成ることを特徴とする実施態様23記載の有機エレクトロルミネセンス装置の製造方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】当分野で既知の有機エレクトロルミネセンス装置の断面図である。

【図2】本発明の原理を具体化する有機エレクトロルミネセンス装置の断面図である。

【図3】導電性高分子層と正孔輸送層との間に1層を追加する以外は、図2に示す実施例と類似している代替実施例の断面図である。

【図4】陽極層を省いた以外は、図2に示す実施例と類似している代替実施例の断面図である。

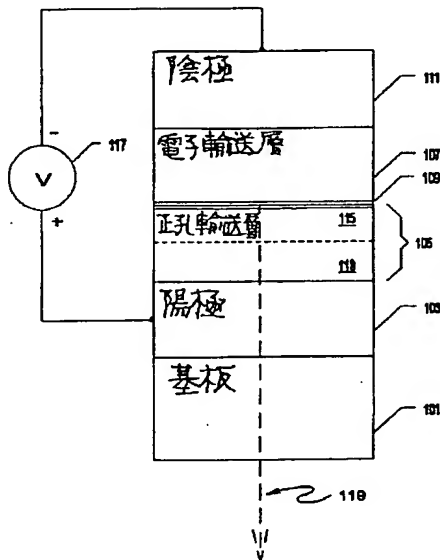
【図5】本発明の原理を具体化する有機エレクトロルミネセンス装置によって得られた結果を示すグラフである。

【符号の説明】

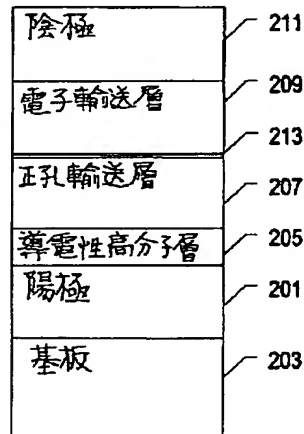
203 基板
201 陽極
205 導電性高分子層
207 正孔輸送層
209 電子輸送層
211 陰極

*

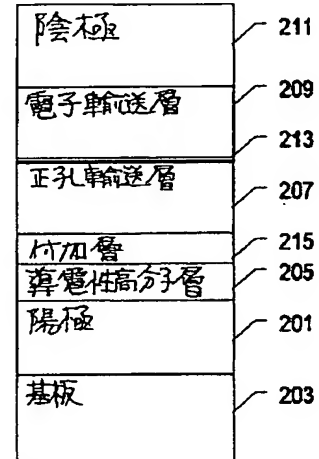
【図1】



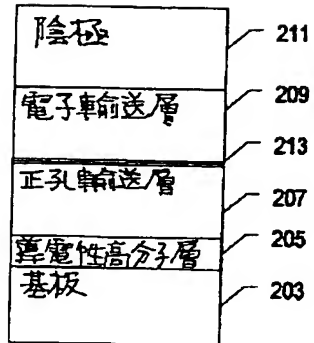
【図2】



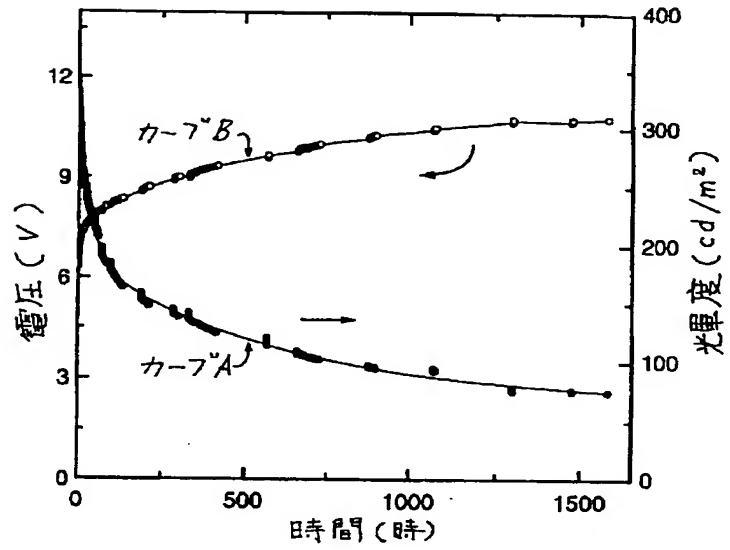
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 ジェフリー・エヌ・ミラー
 アメリカ合衆国カリフォルニア州ロス・ア
 ルトス・ヒルズ、スネル・レーン 26699